

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-028587

(43)Date of publication of application : 31.01.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/26  
G03C 1/705  
G11B 7/24

(21)Application number : 02-132707

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1990

(72)Inventor : HARIGAI MASATO  
IDE YUKIO  
KAGEYAMA YOSHIYUKI  
IWASAKI HIROKO

## (54) OPTICAL INFORMATION RECORD MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a phase changing optical information record medium with good quality by providing a record layer having a specific composition as a main component and formed by a specific multiphase.

CONSTITUTION: A main component of a record layer is represented by an expression and constituted of a multiphase of  $x\text{GeTe} \cdot (1-x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$  phase and M phase. The record layer is in a multiphase state comprising a phase of  $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and a single phase of Sb and/or Bi or a phase of alloy. Now,  $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  has three crystal phases  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ , and  $\text{GeSb}_2\text{Te}_5$ . It is well known that a melting point becomes high with increase of the composition of GeTe. In this case, recording or erasing is performed by changing a reflection coefficient with phase change of crystal and non-crystal quality. In the record layer, the single phase of Sb or Bi represented by M in the expression or the alloy phase is included in such a phase of  $\text{SeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}$ . As a result, a remarkably high erasing ratio will be obtainable.



(但し、 $0 < x < 1$ 、 $0.6 \leq n \leq 0.95$ であり、MはSb  
及び/又はBiである。

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-28587

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月31日

B 41 M 5/26  
G 03 C 1/705  
G 11 B 7/24

A

8910-2H  
7215-5D  
8305-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光情報記録媒体

⑯ 特 願 平2-132707

⑰ 出 願 平2(1990)5月24日

⑱ 発 明 者 針 谷 真 人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑲ 発 明 者 井 手 由 起 雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑳ 発 明 者 影 山 喜 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ㉑ 発 明 者 岩 崎 博 子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ㉒ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 ㉓ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

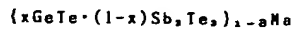
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光情報記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に記録層が形成されたものであって、  
その記録層の主成分は下記一般式



(但し、 $0 < x < 1$ 、 $0.6 \leq a \leq 0.95$ であり、MはSb  
及び/又はBiである。)

で表わされ、かつ、 $x\text{GeTe} \cdot (1-x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 相とM相と  
の混相よりなることを特徴とする光情報記録媒体。

(2) 前記一般式における $x\text{GeTe} \cdot (1-x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$ が $\text{GeSb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 及び $\text{GeSb}_2\text{Te}_3$ から選ばれる三元  
化合物の少なくとも1つである請求項1に記載の光  
情報記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光情報記録媒体に関し、詳しくは、光  
ビームを照射することにより記録層材料に相変化  
を生じさせ、情報の記録・再生を行ない、かつ、

書き換えが可能ないわゆる相変化型光情報記録媒  
体に関する。

〔従来の技術〕

電磁波特にレーザービームの照射による情報の  
記録・再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つ  
として、結晶-非晶質相間或いは結晶-結晶相間  
の転移を利用する、いわゆる相変化型光情報記録  
媒体が良く知られている。特に、光磁気メモリー  
では困難な単一ビームによるオーバーライトが可  
能であり、ドライブ側の光学系もより単純である  
ことなどから、最近、その研究開発が活発になさ  
れている。

その代表的な記録材料としては、USP3,530,441  
に開示されているようなGe-Te、Ge-Te-Sb-S、Ge-  
Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se  
-Te、Se-As等の所謂カルコゲン系合金材料が挙げ  
られる。また、安定性、高速結晶化等の向上を目  
的としてGe-Te系にAu(特開昭61-219692号公報)、  
Sn及びAu(特開昭61-270190号公報)、Pd(特開昭62  
-19490号公報)等を添加した材料の提案や、記録/

消去の繰返し性能向上を目的として、Ge-Te-Se-Sbの組成比を特定した材料(特開昭62-73438号公報)の提案等もなされている。しかしながら、そのいずれもが相変化型書換え可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足し得るものとはいえない。

また、特開昭63-251290号公報には、結晶状態が実質的に3元以上の多元化合物単相からなる記録層を形成した光情報記録媒体(以降「光記録媒体」と略記することがある)が提案されている。ここでの「実質的に3元以上の多元化合物単相」とは、3元以上の化学量論組成をもった化合物(例えば $\text{In}_x\text{SbTe}_{3-x}$ など)を記録層中に80原子%以上含むものとされている。そして、このような記録層を用いることにより、高速記録、高速消去が可能となるとしている。だが、このものでは記録、消去に要するレーザーパワーは未だ充分ではなく、消去比も低い(消し残りが大きい)等の欠点を有している。

更に、特開平1-277338号公報には $(\text{Sb}_a\text{Te}_{3-a})_{1-y}\text{M}_y$ (ここで $0.4 \leq a < 0.7$ 、 $y \leq 0.2$ であり、MはAg、

Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Pb、Pt、Se、Si、Sn及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種である。)で表わされる組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。この系の基本は $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ であり、Sb過剰にすることにより、高速消去、繰返し特性を向上させ、Mの添加により高速消去を促進させている。加えて、DC光による消去率も大きいとしている。しかし、この文献にはオーバーライト時の消去率は示されておらず(本発明者らの検討結果では消し残りが認められた)、記録感度も不十分である。

同様に、特開昭60-177446号公報では記録層に $(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)_{1-y}\text{M}_y$ ( $0.55 \leq x \leq 0.80$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ であり、MはAu、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、Se、Biである。)なる合金を用い、また、特開昭63-228433号公報では記録層に $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ -Sb(過剰)なる合金を用いているが、いずれも感度、消去比等の特性を満足するものではない。

これまでみてきたように、光記録媒体においては、特に記録感度、消去感度の向上、オーバーラ

イト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、末記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

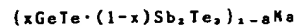
中でも、レーザー照射時間が100nsec以下という条件下で光記録媒体面でのレーザー書込みパワーについては、現在までの報告例のいずれもが、15mV程度以上のパワーを必要としており、転送速度向上のためには大きな障壁となっている。それに加え、記録・消去のくり返し時に発生する熱により、記録層、耐熱保護層等が損傷を受け、特性劣化を招来することから、くり返し性能向上に対しても大きな障害となっている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記のような欠点・不都合を解消し、良質の相変化型光情報記録媒体を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は記録層が基板上に形成された光情報記録媒体において、前記記録層の主成分が下記一般式



(但し、 $0 < x < 1$ 、 $0.6 \leq a \leq 0.95$ であり、MはSb及び/又はBiである。)

で表わされ、かつ、 $\text{xGeTe} \cdot (1-\text{x})\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 相とM相との混相よりなることを特徴としている。

本発明者らは、記録層材料として前記一般式で表わされる物質を主成分として用いれば前記課題が達成しうることを確めた。本発明はそれによりなされたものである。

本発明をさらに詳細に説明すると、本発明に係る記録層は $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 系の相と、Sb及び/又はBiの単独又は合金系の相とが混相の状態が存在している。

ところで、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 系は、 $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ 、 $\text{GeSb}_2\text{Te}_6$ 、 $\text{GeSb}_2\text{Te}_8$ の3つの結晶相をもち、GeTeの組成が増加するに従って融点が高くなることは知られており、このものでは結晶-非晶質の相変化によって反射率変化を生じさせて記録又は消去等を行っている。本発明の記録層は、そうした $\text{SeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 系の相に、前記一般式でMとして表わされた

Sb又はBiの単独相又は合金相を混在させている。このM相が $x\text{GeTe} \cdot (1-x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 相( $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 系相)に混在されていることにより、著し高い消去比が得られるようになる。こうした現象を $x\text{GeTe} \cdot (1-x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 相として $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6$ を選択し、MとしてSbを選択したもの为例で説明すれば、次のとおりである。

前記一般式から判るように、本発明の記録層においては、Sb相の量が $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6$ 相の量に比較して極めて大きくなっている。即ち、前者のSb相の量は混相全体の60-95%を占めている。なお、前記一般式において、 $\alpha$ の値が0.6未満又は0.95を超えると消去比の向上に効果が認められなくなる。また、記録層には他の不純物(例えば酸素など)が微量(1重量%以下)含まれていてもかまわない。

即ち、高消去比が得られるという事は記録部に対して消去動作が行なった時記録部を完全におおいつくす形で結晶化が進行する事を意味している。そこで非晶質としての記録部において多量のSbの均一核形成ならびに成長が先ず進行し、それに並

行してSb結晶相の表面から $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6$ の不均一核形成及び成長が進行するというプロセスが生じているものと考えられる。これによれば、消去のレーザービームに温度の分布があったとしても、記録層に均一的に分布してSbは結晶化しやすい物質である為容易に結晶核としての機能を果せる事が期待できる。

また、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6$ の三元化合物に多量のSbを共存させた記録層によれば、

- (1) 光吸収率が大きくなり、記録・消去感度が向上する。
  - (2) 転移前後の光学的コントラストが大きくなりC/Nが向上する。
  - (3) オーバーライト時の消去比が飛躍的に向上する。
- なども認められた。

これまでは、前記一般式において、 $x\text{GeTe} \cdot (1-x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$ が化学量論三元化合物としての $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6$ を例にとって説明してきたが、これは $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ 、 $\text{GeSb}_4\text{Te}_2$ についても同様な傾向がみられ、また、

MとしてSbに代えてBi又はSb-Bi合金を使用したとしても同様な傾向がみられる。

本発明の光情報記録媒体は、基本的には、かかる記録層が200-10000Å厚、好ましくは500-3000Å厚、更に好ましくは700-2000Å厚で基板上に形成されたものからなっている。

本発明で用いられる基板は通常、ガラス、セラミックスあるいは樹脂であり、樹脂基板が成型性、コスト等の点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、加工性、光学特性等の点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であっても良い。

本発明の光情報記録媒体には、必要に応じて、耐熱保護層、表面保護層、反射層、放熱層、接着

層等の補助層が設けられてもよい。

耐熱性保護層の材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の金属酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{ZrN}$ 等の窒化物、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TeS}_2$ 等の硫化物、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{VC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ 等の炭化物やダイヤモンド状カーボン或いはそれらの混合物が挙げられる。必要に応じては、不純物を含んでいてもよい。このような耐熱性保護層は各種の気相成膜法、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。

耐熱性保護層の膜厚としては200-5000Å、好適には500-3000Åとするのが良い。200Åより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に、5000Åより厚くなると感度低下を来したり界面剥離を生じ易くなる。また必要に応じて、保護層を多層化することもできる。

反射層にはAl、Ag合金、Au合金、Cu合金などの薄膜(300-1000Å厚くらい)が用いられる。

本発明における相変化材料は単層のみならず、多層膜あるいは超微粒子状の相変化物質を耐熱性マトリックス中に分散せしめたようなものであっても良い。

記録膜の製膜法としては、前記気相成膜法以外にゾルゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。

気相成膜法の中では、膜の特性、成膜の容易さ等の点で高周波(rf)スパッタ法が好適な方法である。

rfスパッタ法の代表的な記録層作製条件としては、

ターゲット： $x\text{GeTe} \cdot (1-x)\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{M}$  (例えば  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3 + \text{Sb}$ )

スパッタ(反応)時圧力：0.5-20Pa

rfパワー：20W~1KW

スパッタガス： $\text{Ar} + (\text{O}_2)$  (膜中酸素量制御時)

スパッタ時間：10秒~20秒

等があげられるが、製膜法及び条件については何ら限定されるものではない。

記録、再生及び消去に用いる電磁波としてはレ

ーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等種々のものが採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーのビームが最適である。

#### (実施例)

実施例1~3、比較例1及び2

ピッチ約1.6 $\mu\text{m}$ 、深さ約700Åの溝付で厚さ1.2 $\mu\text{m}$ の85mm $\phi$ ポリカーボネート基板上にrfスパッタリング法により下部(基板側)耐熱保護層、記録層、上部耐熱保護層、反射層を順次積層し、5種類の評価用光ディスクを作製した。

各層に用いた材料と膜厚とを下記表-1に示した。なお共通して、下部耐熱保護層としては $\text{Si}_3\text{N}_4$ (約2000Å厚)、上部耐熱保護層としては $\text{Si}_3\text{N}_4$ (約1000Å厚)、反射層としては $\text{Al}$ (約500Å厚)とした。

光ディスクの評価は830nmの半導体レーザー光をNA 0.5のレンズを通して記録層面で約1 $\mu\text{m}$ のスポット径に絞込み基板側から照射することにより行なった。

成膜後の記録層は非晶質であったが、測定に際

し、最初に記録層面で4-10mVのDC光でディスク全面を十分に結晶化させ、それを初期(未記録)状態とした。ディスクの線速度は7m/sとした。

記録の書き込み条件は、線速度7m/s、周波数3.7MHz一定とし、レーザーパワー( $P_w$ )を7-14mWまで変化させた。

読みとりパワー( $P_R$ )は1.0mWとした。C/N(キャリア対ノイズ比)値が飽和もしくは最大となった時のレーザーパワー( $P_w$ )と最適消去パワー( $P_E$ )、並びに、得られたC/N値及び消去比をも併せて表-1に示す。

表-1

	記録層 (膜厚1000Å)	$P_w$ (mW)	$P_E$ (mW)	C/N (dB)	消去比 (-dB)
実施例1	$(\text{Ge}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_2)_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$	11	8	52	-45
実施例2	$(\text{Ge}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_2)_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$	11	8	51	-46
実施例3	$(\text{Ge}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_2)_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$	11	8	50	-45
比較例1	$(\text{Ge}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_2)_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$	13	9	50	-28
比較例2	$(\text{Ge}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_2)_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$	13	9	49	-26

続いて、オーバーライト特性を評価した。方法は2つの書き込み周波数 $f_1=3.7\text{MHz}$ 、 $f_2=4.5\text{MHz}$ で交互にオーバーライトを実施した。また、オーバーライト時の書き込みパワー( $P_w$ )及び消去パワー( $P_E$ )はディスクによって最適な値を選択した。表-2にその結果を示す。

表-2

	$P_w/P_E$ (mW)	初 期		10 <sup>5</sup> 回くり返し後	
		C/N(dB)	消去比(-dB)	C/N(dB)	消去比(-dB)
実施例1	11/7	52	-45	46	-41
実施例2	11/7	51	-45	46	-41
実施例3	10/7	50	-45	45	-39
比較例1	13/9	50	-28	46	-25
比較例2	12/8	49	-26	44	-23

#### (発明の効果)

実施例の記載からも明らかなように、本発明の

光情報記録媒体の使用によれば下記のごとき効果がもたらされる。

- (1) 記録・消去時に要求される加熱温度が低い。  
また、本発明で用いられる材料は光吸収率が高いため、レーザー光の吸収時の記録層加熱昇温効率も高い。従って、必要レーザーパワーを低くすることができる。即ち記録・消去感度が大巾に向上する。
- (2) 必要レーザーパワーを低くできるため、市販の安価で安定した半導体レーザーを使用できる。
- (3) レーザー光照射部の温度を低く抑えることが可能な為、熱損傷による特性劣化を低減できる。
- (4) オーバライト時の消去比を高くできる。

特許出願人 株式会社 リ コ ー  
代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明  
(ほか1名)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**